

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2000 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

02489070

VAPOR GROWTH METHOD

PUB. NO.: 63-105970 [JP 63105970 A]

PUBLISHED: May 11, 1988 (19880511)

INVENTOR(s): MAEDA KAZUO

TOKUMASU TOKU

FUKUYAMA TOSHIHIKO

APPLICANT(s): APPLIED MATERIALS JAPAN KK [488012] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 61-252369 [JP 86252369]

FILED: October 23, 1986 (19861023)

INTL CLASS: [4] C23C-016/40; C23C-016/48; H01L-021/316

JAPIO CLASS: 12.6 (METALS -- Surface Treatment); 42.2 (ELECTRONICS -- Solid State Components)

JOURNAL: Section: C, Section No. 529, Vol. 12, No. 349, Pg. 95,  
September 20, 1988 (19880920)

**ABSTRACT**

PURPOSE: To form a high-quality insulating film at low temperature, by irradiating the surface of a substrate by ultraviolet rays not only in the course of a reaction but also before and after a reaction at the time of subjecting an insulating film to vapor growth on the substrate surface by using a gaseous starting material composed principally of inorganic silane, etc.

CONSTITUTION: At the time of forming the insulating film of SiO<sub>2</sub>, PSG, BPSG, etc., on the substrate surface by the oxidizing reaction of the gaseous starting material composed principally of inorganic silane or organic silane, the substrate surface is irradiated by ultraviolet rays before and after the reaction as well as in the course of the reaction. In this way, the reaction is allowed to proceed at low temperature (about 400 deg.C) and, moreover, the good-quality insulating film free from bonding of various groups such as -OH groups, etc., and water can be formed.

DIALOG(R)File 352:DERWENT WPI  
(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.  
007536237

WPI Acc No: 1988-170169/198825

XRAM Acc No: C88-075826

XRPX Acc No: N88-129995

**Vapour phase epitaxial process - to for insulating film such as silica using silane starting gps.**

Patent Assignee: APPL MAT JAPAN KK (MATE-N)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
<u>JP 63105970</u>	A	19880511	JP 86252369	A	19861023	198825 B
JP 89018149	B	19890404				198917

Priority Applications (No Type Date): JP 86252369 A 19861023

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 63105970	A	4		

Abstract (Basic): JP 63105970 A

Method involves forming insulation film such as SiO<sub>2</sub> or PSG on surface of a board by oxidn. reaction of starting materials gas mainly of inorganic or organic silane. Ultraviolet rays are irradiated towards the board surface, before, or during, or after the reaction.

USE - Uniform thick insulation film such as SiO<sub>2</sub>, PSG or BPSG can be formed on board at low reaction temp., as the irradiation of UV rays excites reaction gas to proceed even at low temp. 0/2

Title Terms: VAPOUR; PHASE; EPITAXIAL; PROCESS; INSULATE; FILM; SILICA; SILANE; START; GROUP

Derwent Class: L03; M14; U11

International Patent Class (Additional): C23C-016/40; H01L-021/31

File Segment: CPI; EPI

## ⑯ 公開特許公報 (A)

昭63-105970

⑯ Int. Cl. 4

C 23 C 16/40  
16/48  
H 01 L 21/316

識別記号

厅内整理番号

6554-4K  
6554-4K  
6708-5F

⑯ 公開 昭和63年(1988)5月11日

審査請求 有 発明の数 1 (全4頁)

⑯ 発明の名称 気相成長方法

⑯ 特願 昭61-252369

⑯ 出願 昭61(1986)10月23日

⑯ 発明者 前田 和夫 東京都新宿区西新宿2丁目7番1号 アプライドマテリアルズジャパン株式会社内

⑯ 発明者 德増 德 東京都新宿区西新宿2丁目7番1号 アプライドマテリアルズジャパン株式会社内

⑯ 発明者 福山 敏彦 東京都新宿区西新宿2丁目7番1号 アプライドマテリアルズジャパン株式会社内

⑯ 出願人 アプライドマテリアルズジャパン株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目7番1号

⑯ 代理人 弁理士 綿貫 隆夫 外1名

## 明細書

1. 発明の名称 気相成長方法

アルミニウム配線等を高熱から保護するために、反応温度はできる限り低温(400℃程度)であることが望ましい。

2. 特許請求の範囲

ところで発明者は、気相成長反応を低温でおこなわせるべく、反応中に基板表面に向けて紫外線を照射する方法を開発し、既に特許出願している。

1. 無機シランあるいは有機シランを主体とする原料ガスの酸化反応により、基板表面にSiO<sub>2</sub>、PSG等の絶縁膜を形成させる気相成長方法において、

この方法によれば、反応ガスが紫外線によって励起されることにより、低温でも反応が進行する。また反応ガスが有機シラン系の場合には、起こる反応がほとんど完全な表面反応となり、気相中の反応が抑えられることによりパーティクルの発生が抑止され、また均一な厚さの絶縁膜が得られるという利点がある。

反応前、反応中および反応後に基板表面に向けて紫外線を照射することを特徴とする気相成長方法。

(発明が解決しようとする問題点)

3. 発明の詳細な説明

しかしながら上記従来の気相成長方法にあっても次のような問題点があることが判明した。

(産業上の利用分野)

すなわち、上記従来の方法においては、反応が低温で進行する故に、得られた絶縁膜中に未分解の基や水分が入り込み、絶縁膜の品質を低下させている。

本発明は基板表面上にSiO<sub>2</sub>、PSGあるいはBPSG膜等の絶縁膜を形成する気相成長方法に関するものである。

(従来の技術)

CVD (Chemical Vapor Deposition) 法は、配線の終了したデバイス上に絶縁保護膜を形成する場合などに広く実用化されている。

このような絶縁膜を形成する場合においては、

たとえば  $\text{SiH}_x\text{-O}_y$  の反応ガス系では 300℃から絶縁膜の形成が可能だが、第1図のFTIRスペクトルからも明らかなように、絶縁膜中に多くの水分やOH基を含んでいる。

また有機シランのテトラエトキシシランの反応ガス系では、得られた絶縁膜中に未分解の-OH、-H、-Rなどの基を含んでいて絶縁膜の品質を低下させている。

そこで本発明は上記問題点を解消すべくされたものであり、その目的とするところは、低温での反応を可能にすると共に、未分解の基や水分のない高品質の絶縁膜を得ることのできる気相成長方法を提供するにある。

#### (発明の概要)

上記目的による本発明では、無機シランあるいは有機シランを主体とする原料ガスの酸化反応により、基板表面に  $\text{SiO}_2$ 、PSG 等の絶縁膜を形成させらる気相成長方法において、

反応前、反応中および反応後に基板表面に向けて紫外線を照射することを特徴としている。

上に紫外線を照射する。これによって結合している-OH 等の各種基および水分が分解して揮散し、絶縁膜の品質が向上する。

第2図は  $\text{SiH}_x\text{-O}_y$  の反応ガス系を用い、反応温度 300℃～400℃で、かつ上記のように反応前、反応中、反応後に基板表面に紫外線を照射して得られた絶縁膜のFTIRスペクトルを示す。同図から明らかなように、第1図に示される-OH 基およびH<sub>2</sub>O の吸収帯が消失している。

なお、本発明における反応ガス系は無機シラン系、有機シラン系のいずれでも有効である。

以下に具体的な実施例を示す。

#### (実施例)

##### 実施例1

まず反応ガスを導入する前に、反応容器外部から反応容器中の基板表面に低圧Hgランプ（波長184.9nm、254.0nm）で紫外線を3.0分間照射した。

次に

$\text{SiH}_x$ を25℃、35cc/分、 $\text{N}_2\text{O}$ を700cc/分、キャリアガスとして $\text{N}_2$ ガスを2500cc/分で反応容器中に導入し、低圧Hgランプで反応容器外部から基板表面に低圧Hgランプで紫外線を3.0分間照射した。

上記のように本発明においては、反応中のみでなく、反応前および反応後においても基板表面に紫外線を照射するのである。

まず反応前に基板表面に紫外線を照射することによって基板表面に結合している-OH 等の各種基あるいは水分が分解して揮散し、基板表面が清浄化される。

次いで反応ガスを、適宜なヒーターによって加熱されている基板上に導入すると共に、反応容器外部から紫外線を基板に向けて照射する。これによって反応ガスが光助起され、低温で反応が進行し、従来と同様に基板上に必要な絶縁膜が形成される。

また基板表面に有機物が付着していたり、反応ガス中に不純物として有機物が混入している場合には、酸化雰囲気中への紫外線照射によって発生する発生気の酸素(O<sub>2</sub>)によってこれら有機物は酸化され、H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>になって排出される。

次に反応容器中を排気し（あるいは不活性ガスを導入し）て、絶縁膜が形成されている基板表面

中に導入し、低圧Hgランプで反応容器外部から基板表面に低圧Hgランプで紫外線を照射し、反応温度 400℃で反応させたところ、 $\text{SiO}_2$ 皮膜が 700Å/分で得られた。

次いで反応容器中を排気し、さらに低圧Hgランプでウェハー上を 3.0分間照射した。

得られた絶縁膜のFTIRスペクトルを調べたところ、-OH 基、H<sub>2</sub>O による吸収帯は全く見られなかった。

#### 実施例2

まず反応ガスを導入する前に、反応容器外部から反応容器中の基板表面に低圧Hgランプ（波長184.9nm、254.0nm）で紫外線を3.0分間照射した。

次に

$\text{SiH}_x$ を25℃、30cc/分、 $\text{N}_2\text{O}$ を700cc/分、キャリアガスとして $\text{N}_2$ ガスを2500cc/分で反応容器中に導入し、低圧Hgランプで反応容器外部から基板表面に低圧Hgランプで紫外線を3.0分間照射した。

次いで反応容器中を排気し、さらに低圧Hgランプでウェハー上を 3.0分間照射した。

得られた絶縁膜のFTIRスペクトルを調べたところ、-OH基、H<sub>2</sub>Oによる吸収帶は全く見られなかった。

#### 実施例3

まず反応ガスを導入する前に、反応容器外部から反応容器中の基板表面に低圧Hgランプ（波長184.9nm、254.0nm）で紫外線を5.0分間照射した。

次に

SiH<sub>4</sub>を25℃、400cc／分、N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を600cc／分、キャリアガスとしてN<sub>2</sub>ガスを2500cc／分で反応容器中に導入し、低圧Hgランプで反応容器外部から基板上を照射し、反応温度400℃で反応させたところ、SiO<sub>2</sub>皮膜が1200Å／分で得られた。

次いで反応容器中を排気し、さらに低圧Hgランプでウェハー上を5.0分間照射した。

得られた絶縁膜のFTIRスペクトルを調べたところ、-OH基、H<sub>2</sub>Oによる吸収帶は全く見られなかった。

#### 実施例4

まず反応ガスを導入する前に、反応容器外部か

キャリアガスとしてN<sub>2</sub>ガスを2000cc／分で反応容器中に導入し、低圧Hgランプで反応容器外部から基板上を照射し、反応温度400℃で反応させたところ、SiO<sub>2</sub>皮膜が700Å／分で得られた。

次いで反応容器中を排気し、さらに低圧Hgランプでウェハー上を5.0分間照射した。

得られた絶縁膜のFTIRスペクトルを調べたところ、-OH基、H<sub>2</sub>Oによる吸収帶は全く見られなかった。

#### 実施例5

まず反応ガスを導入する前に、反応容器外部から反応容器中の基板表面に低圧Hgランプ（波長184.9nm、254.0nm）で紫外線を3.0分間照射した。

次に

テトラエトキシシランを80℃、600cc／分、O<sub>2</sub>ガスを600cc／分、キャリアガスとしてN<sub>2</sub>ガスを0.8L／分で反応容器中に導入し、低圧Hgランプで反応容器外部から基板上を照射し、反応温度400℃で反応させたところ、SiO<sub>2</sub>皮膜が1000Å／分で得られた。

ら反応容器中の基板表面に低圧Hgランプ（波長184.9nm、254.0nm）で紫外線を3.0分間照射した。

次に

SiH<sub>4</sub>を25℃、35cc／分、N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を700cc／分、120℃のPH<sub>3</sub>を20cc／分、キャリアガスとしてN<sub>2</sub>ガスを2000cc／分で反応容器中に導入し、低圧Hgランプで反応容器外部から基板上を照射し、反応温度400℃で反応させたところ、PSG皮膜が650Å／分で得られた。

次いで反応容器中を排気し、さらに低圧Hgランプでウェハー上を5.0分間照射した。

得られた絶縁膜のFTIRスペクトルを調べたところ、-OH基、H<sub>2</sub>Oによる吸収帶は全く見られなかった。

#### 実施例6

まず反応ガスを導入する前に、反応容器外部から反応容器中の基板表面に低圧Hgランプ（波長184.9nm、254.0nm）で紫外線を3.0分間照射した。

次に

SiH<sub>4</sub>を25℃、35cc／分、CO<sub>2</sub>を900cc／分、キ

次いで反応容器中を排気し、さらに低圧Hgランプでウェハー上を3.0分間照射した。

得られた絶縁膜のFTIRスペクトルを調べたところ、-OH基、H<sub>2</sub>Oによる吸収帶は全く見られなかった。

#### 実施例7

まず反応ガスを導入する前に、反応容器外部から反応容器中の基板表面に低圧Hgランプ（波長184.9nm、254.0nm）で紫外線を3.0分間照射した。

次に

テトラエトキシシランを80℃、600cc／分、O<sub>2</sub>ガスを600cc／分、有機リンを200cc／分、キャリアガスとしてN<sub>2</sub>ガスを0.8L／分で反応容器中に導入し、低圧Hgランプで反応容器外部から基板上を照射し、反応温度400℃で反応させたところ、PSG皮膜が1000Å／分で得られた。

次いで反応容器中を排気し、さらに低圧Hgランプでウェハー上を3.0分間照射した。

得られた絶縁膜のFTIRスペクトルを調べたところ、-OH基、H<sub>2</sub>Oによる吸収帶は全く見られなか

った。

なお以上の各実施例においてパーティクルの発生もみられず、ステップカバリッジも良好であった。

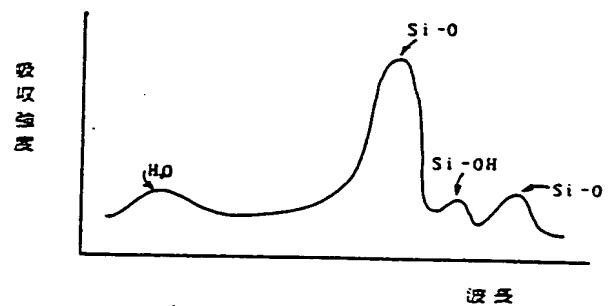
#### (発明の効果)

以上のように本発明方法によるときは、反応前、反応中、反応後を通じて基板表面に紫外線を照射することによって、低温で反応を進行させることができるものならず、-OH 基等の各種基および水分の結合のない良質な绝缘膜を提供しうるという著効を奏する。

#### 4. 図面に簡単な説明

第1図は  $\text{SiH}_4\text{-O}_2$  の反応ガス系を用いて従来方法によって得られた  $\text{SiO}_2$  膜の FTIR スペクトル図、第2図は  $\text{SiH}_4\text{-O}_2$  の反応ガス系を用いて本発明方法によって得られた  $\text{SiO}_2$  膜の FTIR スペクトル図を示す。

第1図



第2図

